

⑫ 公開特許公報(A)

平2-199184

⑬ Int. Cl.³C 09 J 115/00
7/02
155/00

識別記号

JEB
JKF
JDK

庁内整理番号

6770-4J
7038-4J
7142-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)8月7日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全7頁)

⑮ 発明の名称 放射線硬化型感圧性接着剤組成物

⑯ 特 願 平1-20466

⑰ 出 願 平1(1989)1月30日

⑱ 発 明 者 太 田 共 久 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑱ 発 明 者 萩 原 裕 之 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑱ 発 明 者 上 原 寿 茂 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑱ 発 明 者 土 橋 明 彦 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

放射線硬化型感圧性接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 90%以上の1, 2-型構造からなり、主鎖または側鎖のビニル性二重結合の90%以上が水素添加され、末端に不飽和二重結合を導入した数平均分子量が500乃至3,000である変性ポリブタジエン100重量部に対し、末端に不飽和二重結合を導入した数平均分子量が1,000乃至20,000である変性ポリプロピレングリコール5乃至50重量部、1分子中に官能基を2個以上有する連鎖移動剤を0.2乃至20重量部、さらに熱重合禁止剤を0.001乃至10重量部配合することを特徴とする放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

2. 変性ポリブタジエン及び、変性ポリプロピレングリコールの末端の不飽和二重結合がアクリロイル基またはメタクリロイル基である請求項1記載の放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

3. 変性ポリブタジエン及び変性ポリプロピレングリコールの理論末端二重結合数が平均して、1分子中に1個以上である請求項1記載の放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

4. 変性ポリブタジエン及び変性ポリプロピレングリコールが、末端変性剤あるいは鎖延長剤としてトリレンジイソシアネートを用いた重合体である請求項1乃至3記載の放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

5. 連鎖移動剤が 10^4 以上の連鎖移動定数を有するチオール化合物である請求項1記載の放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

6. 熱重合禁止剤がニトロソ系化合物である請求項1記載の放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

7. ニトロソ系化合物がN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンの金属塩である請求項6記載の放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

8. N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンの金属塩がアルミニウム塩である請求項7記載の放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は感圧性接着テープ類、特にカラー鋼板の表面保護フィルムに用いられる放射線硬化型感圧性接着剤組成物に関する。

(従来の技術)

従来、表面保護フィルムは天然ゴムや合成ゴムなどの高分子重合体を適当な有機溶剤に溶解した粘着剤溶液を、プラスチックフィルムなどの基材上に塗布し、乾燥することによって製造されてきた。しかし、近年、省資源・省エネルギー・無公害及び安全性といった見地から無溶剤化が検討されている。無溶剤化対策の一つとして、液状オリゴマを利用した放射線硬化型接着剤がある。かかる接着剤は比較的低分子量の液状オリゴマを基材上に塗布したものに、電離性放射線を照射することによって、基材上で高分子量化するものである。

このような液状オリゴマとしてブタジエンを低度に重合させたポリブタジエンを用いることは既に公知である。ポリブタジエンとしては1, 4-

べると、一般に言われている粘着剤のカラー鋼板への転写やカラー鋼板塗料の粘着剤への転写などとは異なり、塗装面の形状変化(凹凸)であることがわかった。この原因は粘着剤が塗料よりも硬いためであり、解決策としては粘着剤のT_g(ガラス転移温度)を低くすれば良いと考えられる。その具体的方法として、まず第一に低いT_gの1, 4型のポリブタジエン変性体を添加することが挙げられる。

ここで、1, 4型のポリブタジエン変性体の場合も、1, 2型と同様、耐候性をはじめとする適切な粘着特性を維持するためには、主鎖のビニル性二重結合を水素添加することが必要である。しかしながら、この1, 4型を水素添加すると、化学構造から推定されるように、ポリエチレンと類似特性を示す。つまり、結晶性が増すとともにワックス状となり、粘着剤としての見かけ上の低T_g化が図れず、前記形状変化の問題点は解決されないうえに、粘着剤組成物は粘度が上昇して塗工が難しいなどの新たな問題も生じる。

型と1, 2-型とがあるが、1, 4-型はガラス転移点が低すぎるなどの理由で、特に表面保護フィルムに必要な高弾性・高温接着力などの粘着特性が出せない。そこで、特開昭63-196680号公報に示されるように、1, 2-型で、主鎖または側鎖のビニル性二重結合を水素添加し、末端に不飽和二重結合を導入したポリブタジエンの変性体に、チオール化合物などの連鎖移動剤を配合してなる粘着剤組成物が提案されている。この組成物は表面保護フィルムとしての基本的な粘着特性、例えば常温の接着性、耐離性などはほとんど満足できるものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、アルミ板や鉄板などに塗料を塗装したいわゆるカラー鋼板に、前記ポリブタジエンの変性体からなる放射線硬化型粘着剤組成物の表面保護用粘着フィルムを使用すると、以下の問題点があった。即ち、この粘着フィルムをカラー鋼板の加工や運輸等の使用終了後剥離すると、カラー鋼板の塗装面が光沢変化する。この現象を調

次に、問題となるカラー鋼板は一般に建材用として屋根や壁、家電用としてビデオデッキ、ステレオのアンプ・チューナーのハウジングと使用される。ところが、最近加工工程の簡略化などの合理化を目的とするため、塗料は軟質化する傾向にある。即ち、塗料の硬さを鉛筆硬度で表現すると、従来のHあるいは2Hから、Bあるいは2Bである。その結果、従来の粘着剤組成物からなる粘着フィルムを使用した場合、前記形状変化による塗装面の光沢変化という問題点は増々顕著になる傾向である。

本発明はかかる状況に鑑みなされたものであって、従来の接着性や耐離性などの表面保護用粘着フィルムの基本特性は維持しながら、絞り加工などの工程を経た後に剥離してもカラー鋼板表面の形状変化のない優れた放射線硬化型粘着剤組成物を提供することを目的とする。

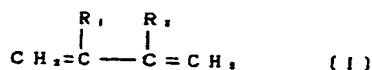
(課題を解決するための手段)

本発明に係る放射線硬化型粘着剤組成物は、特定の構造を有する2種の液状オリゴマを主成分と

する粘着剤成分と連鎖移動剤および、熱重合禁止剤とからなり、更に詳しくは90%以上の1, 2型構造からなり、主鎖または側鎖のビニル性二重結合の90%以上が水素添加され、末端に不飽和二重結合を導入した数平均分子量が500乃至3,000である変性ポリブタジエン100重量部に對し、末端に不飽和二重結合を導入した数平均分子量が1,000乃至20,000である変性ポリプロピレングリコール5乃至50重量部、1分子中に官能基を2個以上有する連鎖移動剤を0.2乃至20重量部、さらに熱重合禁止剤を0.001乃至10重量部配合してなる放射線硬化型粘着剤組成物に関する。

以下本発明につき詳述する。

本発明に用いられる変性ポリブタジエンとは、次の一般式(1)



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基な

どの炭化水素基、ハロゲン原子などの置換基を表す。ここで R_1 としては水素原子、メチル基、塩素原子などが好ましい。また R_2 としては水素原子が好ましい。)

で表されるブタジエン類の中から選ばれる1種または2種以上のものを、90%以上の1, 2型構造となるリビングアニオン重合によって得られるポリブタジエンオリゴマを骨格構造とするものである。

さらに、このポリブタジエンオリゴマの分子内ビニル基、すなわち、主鎖または側鎖のビニル性二重結合は90%以上水素添加されたものである。水素添加率が90%未満では連鎖移動剤と併用することから、貯蔵時に暗反応を起こして増粘し、粘着剤として使用不能となり易いこと、および、接着力の経時変化が大きく悪いことなどが挙げられる。

さらに、このポリブタジエンオリゴマは分子末端に、不飽和二重結合を平均して1分子中に1個以上2個(すなわち両末端)以下導入したもので

ある。しかし、1個以下では放射線硬化性が悪くなる。

この不飽和二重結合としては、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、アクリル酸エステル系、メタクリル酸エステル系、アクリルアミド系、メタクリル酸アミド系などを挙げることができる。

これらの具体例を基として例示するならば、ビニルオキシ基、ビニルオキシカルボニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルアシド基、メタクリロイルアシド基、アリル基、アリルエーテル基、アリルチオエーテル基、ビニルチオエーテル基などを挙げるができる。特に硬化性の点から、高反応性のアクリロイル基やメタクリロイル基が好ましい。

なお、ポリブタジエンオリゴマの分子末端の不飽和二重結合は直接導入する方法もあるが、一般的には以下に示すように末端変性剤あるいは鎖延長剤を介して導入する。

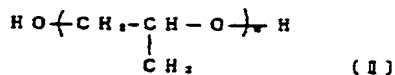
即ち、水素添加された分子の両末端に水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの活性水素を有す

るポリブタジエンオリゴマ(これらは市販されているものを使用することができる)に鎖延長剤としてジイソシアネートを介したあと、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等で変性して末端に不飽和二重結合を導入する。ここで、鎖延長剤としてのジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどがあるが、耐熱性の点からトリレンジイソシアネートが特に優れている。

なお、本発明で使用する変性ポリブタジエンの分子量は、通常の測定法、例えば浸透圧法、蒸気圧法、高速液体クロマトグラフ法などによる数平均分子量で示すが、500以下では接着剤としての可とう性に欠けるほかには塗布厚あたりの接着力が小さく、3,000以上では粘度が高くなりすぎて無溶剤型にするのが困難であり、塗工も難しい。

次に、本発明に用いられる末端に不飽和二重結合を導入した数平均分子量が1,000乃至20,

000である変性ポリプロピレングリコールとは、次の一般式(Ⅱ)



(nは定数)

で示される構造であり、通常の縮合重合等によって得られるポリエーテルが骨格である。

従って、分子の両末端に存在する水酸基を前記変性ポリブタジエンと同様に、トリレンジイソシアネートとアクリル酸ヒドロキシエチル等と反応させて分子末端に不飽和二重結合を平均して1分子中に1個以上2個以下導入した変性プロピレングリコールを得る。分子量については、接着力や粘度の点から、数平均分子量で1,000から20,000の範囲が望ましい。

なお、配合量は、変性ポリブタジエン100重量部に対して5乃至50重量部である。5重量部未満では、低T_g化が図れないため、カラー鋼板の形状変化の問題が解消されない。一方50重量部以上では、逆にT_gが低くなりすぎて、高温接

好ましくは2～15重量%の範囲で選択する必要がある。この量が0.2重量%未満であると、架橋抑制の効果が不十分となり、20重量%を超えると硬化不十分で硬質不足で接着特性に悪影響を与える。

次に本発明で用いられる熱重合禁止剤としては、ハイドロキノンやハイドロキノンモノメチルエーテルなどのフェノール類、β-ナフトキノンや2-エチルアントラキノンなどのキノン類、フェノチアジン、トリフェニルメタン、ジフェニルピクリルヒドラジル、N-ニトロソジフェニルアミンやN-ニトロソジプロピルアミンやニトロソナフトールやニトロソビベリジンやN-ニトロソフェニルヒドロキシアミンのアンモニウム塩あるいは金属塩などのニトロソ系化合物などが挙げられる。それらの中でN-ニトロソフェニルヒドロキシアミンの金属塩が効果的であり、特にアルミニウム塩が極めて有利である。また、その配合量が0.001重量部未満であると、貯蔵安定性の効果が少なく、10重量部を超えると、放射線重合反応

着力が低下するとともに浮きやすいなどの問題が生じる。なお、変性ポリブタジエンの分子量が変化しても、変性ポリプロピレングリコールの配合量は上記分子量範囲では同等と考えてよい。

次に、本発明に用いられる連鎖移動剤としては、エチレングリコールジチオグリコレート、1,4-ブタンジオールジチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス-(β-チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス-(β-チオプロピオネート)などの多官能チオール化合物、ジフェニルジスルフィド等の二硫化物、あるいは四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ジクロロベンゼン等のハロゲン化合物が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上混合して用いてもよい。なお、好ましくは連鎖移動定数が10⁻²以上のチオール化合物が通している。

これらの連鎖移動剤は放射線硬化時の過剰に架橋するのを抑制するために添加される。その目的のためには、その配合量を0.2～20重量%

において、重合阻害を起こすようになる。従って、配合量は0.001～10重量部、特に0.01～1重量部であるのが好ましい。

かかる熱重合禁止剤の添加方法としては、前記連鎖移動剤に予め添加しておくか、又は配合時に添加してもよく、添加方法により効果に差異を生じることはない。

更に、本発明の粘着剤組成物は前記のような成分の他に希釈モノマ、粘着付与剤、酸化防止剤、放射線硬化促進剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含んでもよく、少量の溶剤を含んでもよい。これらは、必要に応じてその種類・組み合わせ・使用量等を適宜選定、調節して用いることができる。

本発明の粘着剤組成物は前記のような各種成分を配合して得られる。この粘着剤組成物をポリエチレンフィルム等の基材に適切な塗布厚になるように塗布し、次いで放射線で照射して硬化させることにより粘着フィルムとされる。

本発明でいう放射線とは、活性エネルギー線であり、α線、β線、γ線、中性子線、加速電子線

のような電離性放射線をいう。その線量は、0.5～50 Mradの範囲で使用できるが、1～10 Mrad程度が望ましい。また、照射する場合に注意を要するのは照射雰囲気である。つまり、発生したラジカルが空気中の酸素によって阻害されるので場合により酸素等の不活性ガスを用いて適当な酸素濃度にする必要がある。

(作用)

本発明にかかる感圧性接着剤組成物は、放射線により硬化させることができ、種々の優れた作用効果を奏する。本発明で使用する変性ポリブタジエンや変性ポリプロピレングリコールは両末端に放射線官能基を有するため、放射線硬化後に自由末端鎖がなく、架橋点間分子量が大きくなる。従って、可とう性のある架橋構造を持ち、優れた接着性や貼付温度特性が得られる。

特に変性ポリプロピレングリコールのエーテル結合が主成分となる変性ポリブタジエンと充分に相溶しながら、バランスよく低T_g化して、優れたゴム弾性のある粘着剤を発現していると思われる。

し、70℃で4時間攪拌反応させて得た、ビニル基を含有したイソシアネート化合物を、前記水添1, 2-ポリブタジエン1モルに対して2モルを混合し、80℃で5時間反応させて、末端にアクリロイル基を有する変性ポリブタジエン（理論末端二重結合数：2）Aを得た。

同様な方法で、理論末端二重結合数が1.5個の変性ポリブタジエンBを合成した。

<変性ポリプロピレングリコールの合成>

ポリプロピレングリコール（商品名PPG-3000、旭電化製、数平均分子量約1000）1モルに対してトリレンジイソシアネート2モルを混合し、80℃で5時間加熱した後、アクリル酸ヒドロキシエチル2モルを加え、再び80℃で4時間加熱して、変性ポリプロピレングリコールI（理論末端二重結合数：2）を得た。

同様な方法で、表2に示す3種の変性ポリエーテルを合成した。

得られた変性ポリブタジエンおよび変性ポリプロピレングリコールの特性を表1、表2に示す。

る。その結果、変性ポリブタジエンのみで得られる耐水性、耐光性、耐熱性も維持できるものと思われる。

(実施例)

次に、実施例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の部は特に断らない限り、重量部を意味する。

<変性ポリブタジエンの合成>

ブタジエンをリビングアニオン重合で合成した1, 2型ポリブタジエン（商品名NISSOPB G-1000、両末端水酸基、数平均分子量約1000、日本曹達製）を白金触媒下オートクレープ中、150℃、10kgf/cm²で水を3時間反応させポリブタジエン中のビニル性二重結合を水素添加したものを作った。その時の水素添加率はIRの1600cm⁻¹の吸収により、90%である。

次いで、アクリル酸ヒドロキシエチルと鎖延長剤であるトリレンジイソシアネートを等モル混合

表 1 変性ポリブタジエンの特性

品名	数平均分子量	水添率(%)	鎖延長剤	理論末端二重結合数
変性ポリブタジエンA	1,000	90	TDI	2
“ B	“	“	“	1.5

表 2 変性ポリプロピレングリコールの特性

品名	数平均分子量	鎖延長剤	理論末端二重結合数
変性ポリプロピレングリコールI	3,000	TDI	2
“ II	“	“	1.5
“ III	“	TMDI	2

実施例および比較例

前記変性ポリブタジエンと変性ポリプロピレングリコールを基本成分として、さらにトリメチロールプロパントリス（β-チオプロピオネート）とN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアルミニウム塩（商品名Q-1301：和光純薬製）を加えた放射線硬化型粘着剤組成物（配合の詳細は表3に示す）を得た。

第1頁の続き

⑫発明者	山口	豊	茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
⑬発明者	大島	隆	茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内
⑭発明者	加藤	靖	茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内
⑮発明者	金子	洋輔	茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内